

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108837

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
B60C 1/00
B60C 11/00
C08K 3/04

(21)Application number : 02-226240

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1990

(72)Inventor : SHIRAISHI CHIZUHIRO

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition forming high speed-stable tires having high abrasion resistance, excellent grip property and excellent wet skid resistance by compounding a specific carbon black.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. of a rubber component is compounded with 30–200 pts.wt. of carbon black having a nitrogen adsorption specific area (N2SA) of $\geq 100\text{m}^2/\text{g}$ a DBP oil absorption volume of 100ml/100g, a sulfur content of 0.15 wt.% and the total content of oxygen and hydrogen in an amount of $\leq 0.35\text{g}$ equivalent, preferably 0.15–0.35g equivalent, per 100g of the carbon black is compounded with 30–200 pts.wt. of a rubber component. The carbon black is prepared by thermally treating carbon black at approximately 1200° C in an inert gas containing hydrogen gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-108837

⑫ Int. Cl. 5

C 08 L 21/00
 B 60 C 1/00
 11/00
 C 08 K 3/04

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月9日

K C T

7006-3D
 7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

⑮ 特願 平2-226240

⑯ 出願 平2(1990)8月28日

⑰ 発明者 白石 千鶴浩 静岡県御殿場市川島田929-18

⑱ 出願人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号

⑲ 代理人 弁理士 高畠 正也

明細書

1. 発明の名称

タイヤトレッド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 窒素吸着比表面積(N₂SA)が100m²/g以上、DBP吸油量が100mL/100g以上であり、硫黄含有量が0.15重量%以下で、かつ酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g当たり0.35g当量以下のカーボンブラックを、ゴム成分100重量部に対し30~200重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高度の耐摩耗性と、改善されたグリップ性能ならびに耐ウェットスキッド性能を兼備するタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、自動車の高性能化に伴って高速性能や安定走行に対する要求が高まり、タイヤトレッド部の性能向上についても活発な研究開発が進められている。とくに高速安定走行に耐える高度の耐摩耗性を損なうことなしに、乾いた路面および濡れた路面のいずれにおいても路面把持力の大きい、換言すれば優れた耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウェットスキッド性能を同時に備えるタイヤトレッドが強く要求されている。

このような要求性能をゴム補強用カーボンブラックの特性面から満足させるためには、一次粒子径を小さくし、比表面積を大きくすることが有効とされているが、カーボンブラックの一次粒子径を小さくしすぎると、ゴム中のカーボンブラックの分散性が低下してタイヤトレッドとした場合に目的とする耐摩耗性およびグリップ性能の向上が得られなくなる。

本発明者は、ゴム成分と配合するカーボンブラックの表面活性を適度に抑制すると高耐摩耗性を維持しながらグリップ性能を優位に向上させるこ

とができる事を知見し、すでにゴム成分 100 重量部に対し、窒素吸着比表面積($N_{2}SA$)が 100 m^2/g 以上、DBP 吸油量が 100 $mL/100g$ 以上であり、酸素と水素の含有量がカーボンブラック 100 g 当たり 0.35 g 当量以下のカーボンブラックを 30 ~ 200 重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物を開発した（特開平 1-185342 号公報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、前記特開平 1-185342 号の発明ではもう 1 つの要求性能である耐ウエットスキッド性を向上させることができない問題点が残されていた。

本発明は、前記の先行技術に更に改良を加えるべくカーボンブラック表面性状と配合ゴム性能との関係について解明を進めた結果、先願の特性要件と併せてカーボンブラックに含有される硫黄成分を一定量以下に抑制すると、耐ウエットスキッド性能が効果的に改善させることを確認した。

本発明は、かかる技術的解明に基づいて開発さ

れたもので、高速安定走行に必要な高耐摩耗性、高グリップ性能および高耐ウエットスキッド性能を兼備するタイヤトレッド用ゴム組成物の提供を目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するための本発明によるタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積($N_{2}SA$)が 100 m^2/g 以上、DBP 吸油量が 100 $mL/100g$ 以上であり、硫黄含有量が 0.15 重量% 以下で、かつ酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック 100 g 当たり 0.35 g 当量以下のカーボンブラックを、ゴム成分 100 重量部に対し 30 ~ 200 重量部配合してなることを構成上の特徴とする。

本発明に適用されるカーボンブラックの各特性値は、下記の測定方法によるものとする。

(1) 窒素吸着比表面積($N_{2}SA$)

ASTM D 3037-86 "Standard Test Method for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Adsorption" Method B による。この方法

で測定した IRB #5 の窒素吸着比表面積値は、80.3 m^2/g となる。

(2) DBP 吸油量

JIS K 6221-1982 「ゴム用カーボンブラックの試験方法」 6・1・2 項、吸油量 A 法による。

(3) 酸素、水素、硫黄の含有量

JIS M 8813-1976 「石炭類およびコークス類の元素分析法」 による。

本発明のカーボンブラック性状項目のうち、窒素吸着比表面積($N_{2}SA$)が 100 m^2/g 以上および DBP 吸油量が 100 $mL/100g$ 以上の特性は、配合ゴムに高度の耐摩耗性を付与するために必要な要件であり、品種グレードとしては SAF、ISA F 等のハード系領域に属している。

硫黄含有量は、配合ゴムの耐ウエットスキッド性能に関与する因子で、この含有量が 0.15 重量% 以下の場合に耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率(E') が優位に増大する。

酸素と水素の含有量は、グリップ性能を向上さ

せる要素となるものである。酸素、水素などは通常、カーボンブラックの製造時にカルボキシル基、フェノール基、キノン基などの官能基としてカーボンブラック表面に結合するが、これら官能基の結合を抑制するとグリップ性能の指標となる損失係数($\tan \delta$) が大きくなる。とくに酸素と水素の合計含有量としてカーボンブラック 100 g 当たり 0.35 g 当量以下である場合に、グリップ性能が効果的に向上する。

しかし、前記成分の合計含有量が 0.15 g 当量を下回ると、耐摩耗性が低下方向にシフトする。したがって、酸素と水素の好適な合計含有量は、カーボンブラック 100 g 当たり 0.15 ~ 0.35 g 当量の範囲にある。

上記の硫黄含有量 0.15 重量% 以下で酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック 100 g 当たり 0.35 g 当量以下の性状を備えるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積($N_{2}SA$) 100 m^2/g 以上で DBP 吸油量 100 $mL/100g$ 以上のカーボンブラックを水素ガスを混入させた不活性ガス雰

囲気下に 600 ~ 1300 °C、好適には 1200 °C 近傍の温度域で熱処理することによって得ることができる。

上記の特性と成分組成を備えるカーボンブラックは、常法に従って天然ゴムおよび合成ゴムの 1 種もしくは 2 種以上をブレンドしたゴム成分 100 重量部に対し 30 ~ 200 重量部の割合で配合する。合成ゴム成分としては、SBR、BR、IR 等ジエン系のものを適用することが好ましい。その他、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤等の必要成分とともに混練して本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を得る。

(作用)

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、カーボンブラックとして粒子性状に係わる要素と成分組成ないし表面性状に係わる要素を要求ゴム性能との関係において最も好適な限界値として特定した点に特徴づけられる。すなわち、窒素吸着比表面積(N₂SA) 100 m²/g 以上で DBP 吸油量 100

mL/100g 以上の粒子性状要素は、配合ゴムに高度の耐摩耗性を付与するための前提要件となるもので、この要件を満足しないと耐久性の面で性能失格となる。硫黄含有量を 0.15 重量% 以下にする成分組成要素は、カーボンブラック表面上の化学成分の組成を微妙に変化させて耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率(E')を向上させる作用をなすものと推測される。更に、酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック 100 g 当たり 0.35 g 当量以下に設定する表面性状要素は、付着官能基による表面活性を適度に抑制してグリップ性能の指標となる損失係数(tan δ)を増大する機能を有む。このような作用が相俟って、高速安定走行に必要な高い耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を同時に満たすタイヤトレッド用ゴム組成物が提供されるのである。

(実施例)

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3

(1) カーボンブラックの性状特性

6 種類のカーボンブラックを断面積 113 cm²、均熱帶 40 cm の管状炉を用い、雰囲気、温度、時間等の条件を変えて熱処理を施して本発明の性状特性を満たす実施例 1 ~ 3 と性状特性を外れる比較例 1 ~ 3 のカーボンブラック試料を調製した。

熱処理の条件とカーボンブラック性状特性を対比して表 1 に示したが、実施例と比較例の同番号の試料は同一カーボンブラックをソースとするものである。

なお、雰囲気を N₂ にした場合の N₂ ガス流量は 0.5 L/min.、N₂ + H₂ にした場合の流量は両ガス共に 0.5 L/min. とし、カーボンブラックの処理量は 500 g/回とした。

表 1

| 条件・性状\例 | 実施例 | | | 比較例 | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------|------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 《熱処理条件》 | | | | | | |
| 温 度 (°C) | 900 | 1100 | 1100 | 900 | 1100 | 1100 |
| 時 間 (分) | 90 | 60 | 60 | 10 | 60 | 60 |
| 雰囲気 | —N ₂ +H ₂ — | | | N ₂ | N ₂ | N ₂ |
| 《性状特性》 | | | | | | |
| N ₂ SA (m ² /g) | 155 | 139 | 115 | 154 | 141 | 117 |
| DBP (mL/100g) | 109 | 116 | 122 | 110 | 115 | 121 |
| S 含有量 (wt%) | 0.14 | 0.10 | 0.07 | 0.21 | 0.30 | 0.27 |
| O + H の g 当量 ⁽¹⁾ | 0.30 | 0.22 | 0.19 | 0.30 | 0.20 | 0.18 |

《表注》1) カーボンブラック 100 g 当たりの g 当量

(2) ゴム配合

上記の各カーボンブラック試料を、表 2 に示す割合で天然ゴムおよび合成ゴムに配合した。

表 2

| 配合成分（重量部） | 天然系 | 合成系 |
|--------------------------------------|-----|-------|
| 天然ゴム(RSS#1) | 100 | — |
| SBR(JSR1712) | — | 137.5 |
| カーボンブラック | 50 | 68.75 |
| ステアリン酸 | 3 | 1 |
| 酸化亜鉛 | 5 | 3 |
| ジベンゾチアジル・ ジスルフィド | 0.6 | — |
| N-シクロキシル-2- ベンゾチアゾール・ スルフェンアミド | — | 1.25 |
| 硫黄 | 2.5 | 1.75 |

なお、ゴム物性の測定は下記によった。

①損失係数($\tan \delta$)、動的弾性率(E')

ヴィスコ・エラスティック・スペクトロメータ
ー(岩本製作所製)を用い、試験片の長さ30mm、
幅5mm、厚さ2mm、周波数50Hz、動的歪み率±
1%の条件とした。

②ランボーン摩耗量

ランボーン摩耗試験機(機械式スリップ機構)
を用い、試験片は外径50mm、厚さ5mm、エメリ
ーホイールはGCタイプ、粒度#80、硬度H、
エメリーホイールと試験片との相対スリップ率2
5%および50%、試験荷重4.5kg、添加カーボンダム粉の粒度#80、添加量1.5g/min.の
条件でおこなった。

③その他

JIS K 6301-75「加硫ゴム物理試験
方法」を適用した。

(3) ゴム組成物の物性評価

表2の配合物を混練・加硫処理して得られたゴム組成物の各種物性を評価し、表3に天然ゴム系、表4に合成ゴム系の結果として示した。

表 3 ゴム物性(天然ゴム系)

| 物 性 | 例 | | | 比 較 例 | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 硬度 (JIS Hs) | 65 | 65 | 64 | 65 | 65 | 64 |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 182 | 189 | 196 | 181 | 188 | 196 |
| 引張強さ(kg/cm ²) | 324 | 303 | 295 | 323 | 300 | 296 |
| 伸び(%) | 558 | 527 | 515 | 560 | 528 | 516 |
| 損失係数 tan δ | | | | | | |
| 25°C | 0.244 | 0.240 | 0.236 | 0.243 | 0.239 | 0.234 |
| 動的弾性率 E' | | | | | | |
| (×10 ⁸ dyn/cm ²) 25°C | 1.45 | 1.43 | 1.36 | 1.35 | 1.25 | 1.18 |
| ランボーン摩耗量(cc) | | | | | | |
| スリップ率 2.5% | 0.0160 | 0.0168 | 0.0172 | 0.0159 | 0.0165 | 0.0171 |
| スリップ率 5.0% | 0.0333 | 0.0339 | 0.0347 | 0.0331 | 0.0338 | 0.0346 |

表 4 ゴム物性(合成ゴム系)

| 物 性 | 例 | | | 比 較 例 | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 硬度 (JIS H s) | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 |
| 300%モジュラス(kg/cm ²) | 83 | 87 | 90 | 83 | 86 | 91 |
| 引張強さ(kg/cm ²) | 279 | 255 | 247 | 278 | 253 | 248 |
| 伸び(%) | 675 | 620 | 635 | 676 | 621 | 632 |
| 損失係数 tan δ | | | | | | |
| 25°C | 0.375 | 0.375 | 0.369 | 0.376 | 0.373 | 0.366 |
| 動的弾性率 E' | | | | | | |
| (×10 ⁸ dyn/cm ²) 25°C | 1.61 | 1.57 | 1.50 | 1.52 | 1.40 | 1.31 |
| ランボーン摩耗量(cc) | | | | | | |
| スリップ率 2.5% | 0.0161 | 0.0169 | 0.0176 | 0.0160 | 0.0168 | 0.0175 |
| スリップ率 5.0% | 0.0335 | 0.0343 | 0.0365 | 0.0336 | 0.0344 | 0.0364 |

表3および表4の結果から、実施例のゴム組成物は対応する比較例のそれに比べて同等の高耐摩耗性を有しながら、グリップ性能の指標となる損失係数も同水準に維持され、その上で耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率が向上していることが認められる。

〔発明の効果〕

以上のとおり、本発明によれば配合カーボンブラックの選択的特性による特有の機能により高速安定タイヤに要求される耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を同時に満たすゴム組成物を提供することができる。

したがって、高性能タイヤトレッド用として極めて有用である。

出願人 東海カーボン株式会社

代理人 弁理士 高 煙 正 也